

円偏光を用いたアキラルモノマーからのキラルポリマー生成

(東工大院・理工) 金 英輝, 大嶋 優記, 間中 孝彰, Gang Zou, 岩本 光正

【序】キラルな導電性高分子は、特徴的な電氣的・光学的特性を示すため、数多くの研究がなされている。例えば、キラルなポリアセチレンは螺旋構造を持ち、ナノソレノイド等への応用が展開されている。最近、キラル液晶触媒を用いたアセチレンモノマーからのキラルポリアセチレン合成についての報告がなされた[1]。しかし、デバイス応用を目的とした場合、キラル触媒等是不純物の原因となるため、理想的なキラル構造を持つ新しい膜作成法が望まれている。

一方、非線形光学材料として研究されているポリジアセチレン[Poly(DA)]は、導電性高分子としても注目されている。この Poly(DA)において、アキラルなモノマーが自発的にキラル形成し、キラルな Poly(DA)を生成するという報告がなされた[2]。具体的には、LB 法でガラス基板上に作成したジアセチレンモノマー薄膜を光重合するとキラリティーが発現するというものである。ただし、ジアセチレン LB 膜作成時の液相は銅化合物を溶質としたイオン溶液とする必要があり、かつ、LB 膜累積石英基板の影響がキラル形成に欠かせないとしている。しかし、キラル形成に係る原因は不明であり、著者らの知る限りそれを解明した実験報告もない。

そこで我々は、キラル触媒等を用いないキラルポリマーの作成方法として、円偏光重合によるキラリティー発現の可能性を検討してきた[3]。その結果、純粋な円偏光重合だけで、キラリティーが発現することを初めて示すことができた。また、熱処理を施して作成したキラル Poly(DA)薄膜を熱的に相変化させても、光学的なキラリティーは維持されることも検証できた。

【実験】アキラルモノマーとして TDA (10,12-tricosadiynoic acid)を用いた(図 1)。ジアセチレン誘導体の中でも、側鎖に長鎖アルキル鎖を持つ両親媒性ジアセチレンカルボン酸は、LB 法などでしばしば使用され、光学用材料として研究されている。特に、今回用いた TDA は、2つの三重結合からみて2つの側鎖 (R_1 と R_2) の長さは同程度のものである。蒸着法により膜厚 100 nm の TDA 薄膜を作成し、その後、高圧水銀ランプ(19.4 mW/cm²)で光重合を 25 分間行った。その結果、高分子化を示す膜の着色と可視光領域での吸収ピークが観測でき、円偏光重合のセットアップで Poly(TDA)膜が得られることが確認できた。この事実から、我々の提案の基本である円偏光によるキラル形成が可能であると考えた。

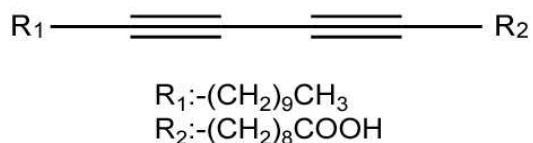


図1. TDA (10,12-tricosadiynoic acid)

円偏光生成の波長依存性を極力抑えるため、円偏光の発生には合成石英プリズムによる全反射を利用して、p 偏光と s 偏光に位相差を持たせた。また左右円偏光の制御は、全反射面内の s 成分に対する直線偏光の偏光方向を 45° と 135° で入射させ実現した。ポリマーのキラリティーを確認するために、CD 測定装置(Circularly Dichroism Spectrum)を用いた。続いて熱処理(80 , 10 分)を施し、キラリティーの形成が熱処理によってエネルギー的に安定化された後であっても維持されるかを、先と同様の手法で検証を行った。

【結果と考察】成膜後の CD スペクトルによるキラリティーの確認を(図 2)に示す。Poly(TDA)の吸収ピークである波長約 640 nm 付近に着目すると、この付近に有意な CD シグナルが観察されていること、また左右円偏光をそれぞれ TDA に照射した場合、Poly(TDA)の円二色性は正負が対称に観測されたことから、光学的なキラリティーの制御が可能であると判断した。以上より、本研究において初めてアキラルなモノマーから光重合によるキラリティーの誘起と制御に成功したと結論した。なお、これらの結果より高分子の構造に起因したマクロな光学的キラリティーが形成できたと考えたが、その詳細な構造については現在解明中である。

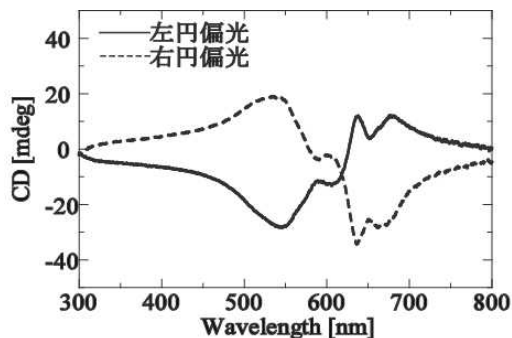


図2. Poly(TDA)のCDスペクトル

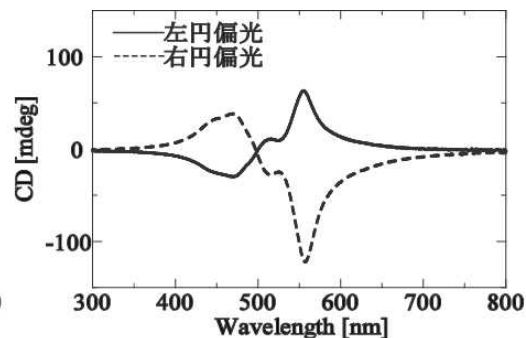


図3. 熱処理後のPoly(TDA)のCDスペクトル

図 3 に熱処理後の CD スペクトルを示す。ポリジアセチレンに熱処理を施すと、吸収ピークの短波長側へのシフトともなう色変化（青相から赤相）が観測される。この色変化は、主鎖に誘起された歪による実効的な共役鎖長の変化にその原因がある。本研究で用いている Poly(TDA) など、側鎖に長鎖アルキル鎖を有するようなポリジアセチレンは、このアルキル鎖同士がファンデルワールス力によって密にパッキングした状態にある。このようなアルキル鎖は、温度上昇に伴って運動性が増し、結果的に熱処理をすることでこの側鎖が再配向することになる。この側鎖の再配向につられて主鎖の配向も変化するが、これは主鎖にとって歪となるため、実効的な共役鎖長は短くなると考えてよい。図からわかるように、熱処理によって、CD ピークのシフトが観測されるが（吸収スペクトルのシフトと完全に一致する）、強い CD シグナルが観測されている。これは熱処理によっても、キラリティーは完全に保持されることを示しており、主鎖の配向変化がキラリ性を打ち消してしまうほどには大きくないことを示している。

現在、このような相変化に対して、主鎖に誘起されたキラリティーがどのように振舞うかについて解明することが、キラリティーの制御（特により大きなキラリティーの実現）に際して重要であると考えている。そこで、光学的キラリティーと材料内部の構造関係（特に螺旋構造）を知るため、SEM 及び AFM による観察を行っている。そして、さらにジアセチレンモノマーの光重合に特異であるトポケミカル反応から、光重合条件の最適化についても考察を行っている。

【参考文献】

- [1] K. Akagi et al: Synth. Met. 102, (1999) pp.1406 -1409.
- [2] X. Huang et al: J. Phys. Chem. B, 109, (2005) pp.114 -119.
- [3] T. Manaka, H. Kon, Y. Ohshima, G. Zou and M. Iwamoto: Chem. Lett., in press (2006).